

# Синтез 4-амино-6-арил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-онов и их взаимодействие с бензальдегидом

Денисов М.С., Некрасов Д.Д.

Пермский государственный университет, 614990 Букирева 15, Пермь. Тел: 8912986658;  
E-mail: m189@mail.ru

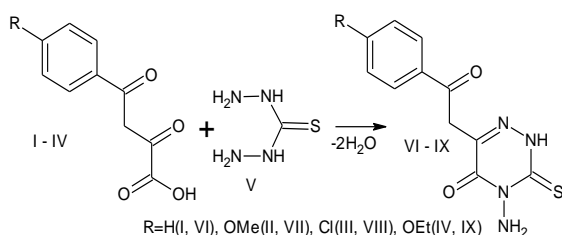
Осуществлен синтез новых 4-амино-6-арил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-онов, установлен промежуточный продукт реакции. Наличие аминогруппы в триазилах доказано реакциями с бензальдегидом.

## Введение

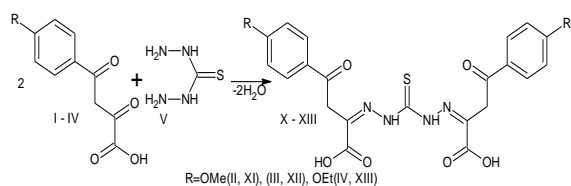
Данное исследование является продолжением исследования реакции бензоилпировиноградных кислот с тиокарбгидразидом. [1]

## Результаты и обсуждение

При нагревании ароилпировиноградных кислот в соотношении 1:1 реакция идет по следующей схеме:



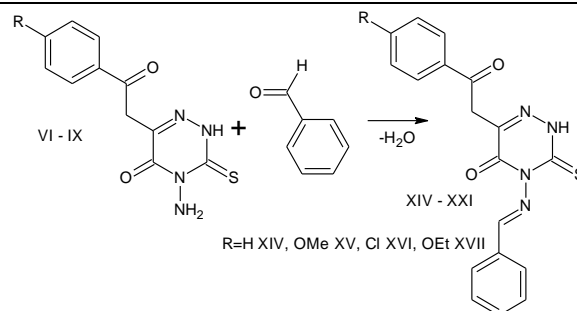
При реакции *n*-этоксibenзоилпировиноградной кислоты с тиокарбгидрозидом соединение IX получается только при двойном избытке реагента V. При проведении этой реакции в соотношении 1 : 1 образуется ациклический продукт XIII:



*p*-хлор- и *n*-метоксibenзоилпировиноградные кислоты дают аналогичные продукты XI, XII в соотношении 2 : 1. Соотношение реагентов на получение конечных продуктов, по-видимому, связано с влиянием заместителя в бензольном кольце ароилпировиноградной кислоты.

Для подтверждения образующейся аминогруппы в соединениях VI-IX нами проведены реакции с бензальдегидом:

Отсутствие поглощения в продуктах XIV – XXI в области 3170-3225 см<sup>-1</sup>, показывает участие в реакции аминогруппы. Доказательством также является различие R<sub>f</sub> исходных и конечных продуктов и отличие их температур плавления.



Таким образом, нами были изучены реакции новых ароилпировиноградными (I – IV) кислот с тиокарбгидразидом (V) в соотношении 1 : 1 и 2 : 1, предложен механизм реакции и расширен ряд замещенных 1,2,4-триазинов.

## Экспериментальная часть

ИК-спектр записаны на приборе ФСМ-1201 в виде пасты в вазелиновом масле; спектры ЯМР Н<sup>1</sup> сняты на приборе Mercuri Plus 300 (SF=300MHz) в DMSO-d<sub>6</sub>; чистота продуктов контролировалась тонкослойной хроматографией (ТСХ) на пластинках Silufol в системе петролейный эфир – этилацетат 1:1, проявитель йод; температура плавления определялась на приборе ПТП-2.

**4-амино-6-бензоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он VI.** Смесь 1,06 г (0,01 моль) тиокарбгидраза и 1,62 г (0,01 моль) бензилпировиноградной кислоты в 30 мл диоксана кипятили 1ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 20 мл этанола. Т. пл. 182-185 с разложением. R<sub>f</sub> = 0,7. Выход 53%. ИК: 1580 (Ph), 1595 (C<sup>1</sup>=O), 1673 (C<sup>5</sup>=O), 3221 (NH<sub>2</sub>), 3306 (NH) см<sup>-1</sup>. ПМР: 4,4 с (2H, CH<sub>2</sub>), 6,52 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7,58-8,07 м (5H, Ph), 14,06 с (1H, NH) м.д.

**4-амино-6-п-метоксibenзоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он VII.** Смесь 0,49 г (0,0046 моль) тиокарбгидраза и 0,95 г (0,0046 моль) *p*-метоксibenзоилпировиноградной кислоты в 30 мл диоксана кипятили 1ч. Реакционную смесь охлаждали и дважды перекристаллизовывали из 20 мл этанола. Т. пл. 159 с разложением. Выход 38%. ИК: 1597 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1648 (C<sup>1</sup>=O), 1667 (C<sup>5</sup>=O), 3229 (NH<sub>2</sub>), 3318 (NH) см<sup>-1</sup>. ПМР: 3,88 с (3H, CH<sub>3</sub>O), 4,35 с (2H, CH<sub>2</sub>), 6,55 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7,06, 8,00 дд (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 11,16 с (1H, NH) м.д.

**4-амино-6-п-хлорбензоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он VIII.** Смесь 0,64 г (0,006 моль) тиокарбогидразида и 1,35 г (0,006 моль) п-хлорбензоилпировиноградной кислоты в 30 мл диоксана кипятили 1ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 60 мл этанола. Т. пл. 184-187 с разложением.  $R_f = 0,71$ . Выход 63%. ИК: 1597 ( $C_6H_4$ ), 1658 ( $C^1=O$ ), 1676 ( $C^5=O$ ), 3206 ( $NH_2$ ), 3290 (NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 4,00 с (2H,  $CH_2$ ), 6,55 с (2H,  $NH_2$ ), 7,37, 8,06 дд (4H,  $C_6H_4$ ), 10,66 с (1H, NH) м.д.

**4-амино-6-п-этоксibenзоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он IX.** Смесь 0,53 г (0,005 моль) тиокарбогидразида и 0,76 г (0,0025 моль) п-этоксibenзоилпировиноградной кислоты в 30 мл диоксана кипятили 1ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 46 мл этанола. Т. пл. 176 с разложением. Выход 68%. ИК: 1601 ( $C_6H_4$ ), 1677 ( $C^1=O$ ), 1728 ( $C^5=O$ ), 3179 ( $NH_2$ ), 3313 (NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 1,33 т (3H,  $CH_3$ ), 3,58 с (2H,  $CH_2$ ), 4,02 к (2H,  $CH_2O$ ), 6,55 с (2H,  $NH_2$ ), 6,85, 7,92 дд (4H,  $C_6H_4$ ), 10,57 с (1H, NH) м.д.

**2-[(Z)-2-[(Z)-1-карбокси-3-(4-метокси-фенил)-3-оксопропилиден] гидразоно} карботинил] гидразоно]-4-(4-метоксифенил)-4-оксобутановая кислота XI.** Смесь 0,45 г (0,0042 моль) тиокарбогидразида и 2,45 г (0,0084 моль) п-метоксibenзоилпировиноградной кислоты в 30 мл диоксана кипятили 1ч. Реакционную смесь охлаждали и дважды перекристаллизовывали из 25 мл этанола. Т. пл. 190-192 с разложением. Выход 14%. ИК: 1594 ( $C_6H_4$ ), 1651 ( $C^1=O$ ), 1651 ( $C^5=O$ ), 3318 (NH) -  $cm^{-1}$ . ПМР: 3,85 с (6H,  $2CH_3O$ ), 4,35 с (4H,  $2CH_2$ ), 6,59 с (2H,  $2NHCS$ ), 7,08, 8,00 дд (8H,  $2C_6H_4$ ), 14,06 с (2H,  $2COOH$ ) м.д.

**2-[(Z)-2-[(Z)-1-карбокси-3-(4-хлорфенил)-3-оксопропилиден] гидразоно} карботинил] гидразоно]-4-(4-хлорфенил)-4-оксобутановая кислота XII.** Смесь 0,45 г (0,0042 моль) тиокарбогидразида и 2,49 г (0,0084 моль) п-хлорбензоилпировиноградной кислоты в 30 мл диоксана кипятили 1ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 25 мл и 18 мл этанола. Т. пл. 205-208 с разложением. Выход 14%. ИК: 1586 (Ph), 1671 ( $C^1=O$ ), 1671 ( $C^5=O$ ), 3286 (NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 4,41 с (4H,  $2CH_2$ ), 6,52 с (2H,  $2NHCS$ ), 7,64, 8,07 дд (8H,  $2C_6H_4$ ), 14,06 с (2H,  $2COOH$ ) м.д.

**2-[(Z)-2-[(Z)-1-карбокси-3-(4-этоксифенил)-3-оксопропилиден] гидразоно} карботинил] гидразоно]-4-(4-этоксифенил)-4-оксобутановая кислотам XIII.** Смесь 0,53 г (0,005 моль) тиокарбогидразида и 1,53 г (0,005 моль) п-этоксibenзоилпировиноградной кислоты в 30 мл диоксана кипятили 1ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 10 мл диоксана. Т. пл. 174-176 с разложением. Выход 21%. ИК: 1597 ( $C_6H_4$  Ph), 1677 ( $C^1=O$ ), 1677 ( $C^5=O$ ), 3316

(NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 1,36 т (6H,  $2CH_3$ ), 4,36 с (4H,  $2CH_2$ ), 4,15 к (4H,  $2CH_2O$ ), 6,54 с (2H,  $2NHCS$ ), 7,05, 8,01 дд (8H,  $2C_6H_4$ ), 14,06 с (2H,  $2COOH$ ) м.д.

**Фенилметиламино-3-тиоксо-6-бензоилметил-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он XIV.** Смесь 0,37 г (0,0011 моль) 4-амино-6-бензоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-она, 0,117 г (0,0011 моль) бензальдегида и капли уксусной кислоты в 15 мл этанола кипятили 2 ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 20 мл этанола. Т. пл. 183-186 с разложением.  $R_f = 0,71$ . Выход 27%. ИК: 1582 ( $C_6H_4$  Ph), 1593 ( $C^1=O$ ), 1679 ( $C^5=O$ ), 3471 (NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 4,41 с (2H,  $CH_2$ ), 7,47-8,06 м (11H, Ph, CH), 14,06 с (1H, NH) м.д.

**Фенилметиламино-3-тиоксо-6-п-метоксibenзоилметил-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он XV.** Смесь 0,4 г (0,0011 моль) 4-амино-6-п-метоксibenзоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-она, 0,117 г (0,0011 моль) бензальдегида и капли уксусной кислоты и 15 мл этанола кипятили 2 ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 20 мл этанола. Т. пл. 179-184 с разложением.  $R_f = 0,41$ . Выход 90%. ИК: 1498 ( $C_6H_4$  Ph), 1541 ( $C^1=O$ ), 1604 ( $C^5=O$ ), 3255 (NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 3,80 с (3H,  $CH_3O$ ), 4,02 с (2H,  $CH_2$ ), 7,34-8,11 м (10H, Ph,  $C_6H_4$ , CH), 10,38 с (1H, NH) м.д.

**Фенилметиламино-3-тиоксо-6-п-хлорбензоилметил-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он XVI.** Смесь 0,29 г (0,0008 моль) 4-амино-6-п-хлорбензоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-она, 0,085 г (0,0008 моль) бензальдегида и капли уксусной кислоты в 15 мл этанола кипятили 2 ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 15 мл этанола. Т. пл. 197-198 с разложением.  $R_f = 0,75$ . Выход 54%. ИК: 1588 ( $C_6H_4$  Ph), 1667 ( $C^1=O$ ), 1667 ( $C^5=O$ ), 3187 (NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 3,79 с (2H,  $CH_2$ ), 7,38-8,06 м (10H, Ph,  $C_6H_4$ , CH), 10,46 с (1H, NH) м.д.

**Фенилметиламино-3-тиоксо-6-п-этоксibenзоилметил-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-он XVII** Смесь 0,3 г (0,0008 моль) 4-амино-6-п-этоксibenзоилметил-3-тиоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазин-5-она, 0,085 г (0,0008 моль) бензальдегида и капли уксусной кислоты в 15 мл этанола кипятили 2 ч. Реакционную смесь охлаждали и перекристаллизовывали из 15 мл этанола. Т. пл. 148-151 без разложения. Выход 72% ИК: 1602 ( $C_6H_4$ ), 1653 ( $C^1=O$ ), 1729 ( $C^5=O$ ), 3230 (NH)  $cm^{-1}$ . ПМР: 1,34 т (3H,  $CH_3$ ), 4,33 к (2H,  $CH_2O$ ), 4,09 с (2H,  $CH_2$ ), 6,92-8,00 м (10H, Ph,  $C_6H_4$ , CH), 11,39 с (1H, NH) м.д.

## Библиографический список

1. Андрейчиков Ю.С., Кольцова С.В., Жикина И.А., Некрасов Д.Д. // *Журнал органической химии*. 1999. Т. 35. Вып. 10 с. 1567-1573.